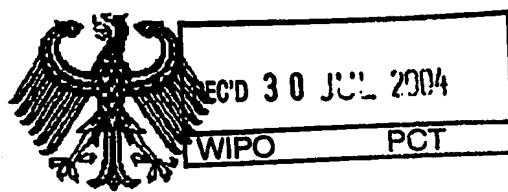


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/7076

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 33 239.1
Anmeldetag: 21. Juli 2003
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von gereinigten 1,3-
substituierten Imidazoliumsalzen
IPC: C 07 D 233/54

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

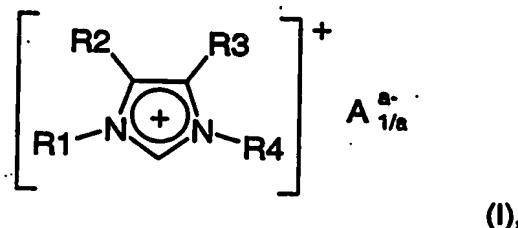
München, den 25. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Ebert

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gereinigten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen der allgemeinen Formel (I)

5



in der

-10-

- * die Reste R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, bedeuten, wobei die jeweils benachbarten Reste R¹ und R², R² und R³ sowie R³ und R⁴ auch miteinander verbunden sein können und die Reste R² und R³ zusätzlich noch unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine funktionelle Gruppe bedeuten;

15

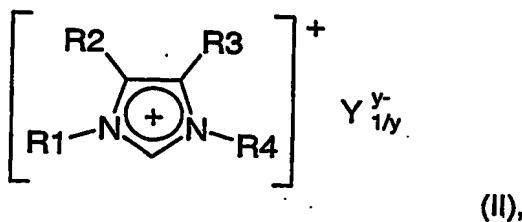
20

und

- * A^{a-} für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H_aA (III) steht, wobei a eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt,

25

durch Umsetzung eines 1,3-substituierten Imidazoliumsalzes der allgemeinen Formel (II),



30

- In der die Reste R¹, R², R³ und R⁴ die oben genannte Bedeutung besitzen und das Anion Y^{y-} für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder

organischen Protonensäure H_yY (IV) steht, wobei y eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt, mit einer starken Base bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 250°C unter Abdestillation des gebildeten 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens, dadurch gekennzeichnet, dass man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen Zustand mit der Protonensäure H_xA (III) in Kontakt bringt und/oder das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen oder kondensierten Zustand in eine, die Protonensäure H_xA (III) enthaltende Vorlage leitet.

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein gereinigtes 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (I) herstellt, bei dem die Reste R^1 und R^4 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 1-Pentyl, 1-Hexyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Hexadecyl, 1-Octadecyl, 1-(2-Ethyl)hexyl, Benzyl, 3-Phenylpropyl, 6-Hydroxyhexyl oder Phenyl und die Reste R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 1-Hexyl, 6-Hydroxyhexyl, Phenyl oder Chlor stehen.

15 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man ein gereinigtes 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (I) herstellt, bei dem das Anion A^{\pm} für

Fluorid; Hexafluorophosphat; Hexafluoroarsenat; Hexafluoroantimonat; Trifluoroarsenat; Nitrit; Nitrat; Sulfat; Hydrogensulfat; Carbonat; Hydrogencarbonat; Phosphat; Hydrogenphosphat; Dihydrogenphosphat; Vinylphosphonat; Dicyanamid; Bis(pentafluoroethyl)phosphinat; Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat; Tris(heptafluoropropyl)trifluorophosphat; Bis[oxalato(2-)]borat; Bis[salicylato(2-)]borat; Bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']borat; Tetracyanoborat; Tetracarbonylcobaltat;

30 35 tetrasubstituiertes Borat der allgemeinen Formel (Va) $[BR^aR^bR^cR^d]$, wobei R^a bis R^d unabhängig voneinander für Fluor oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

40 organisches Sulfonat der allgemeinen Formel (Vb) $[R^eSO_3]$, wobei R^e für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest

mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht;

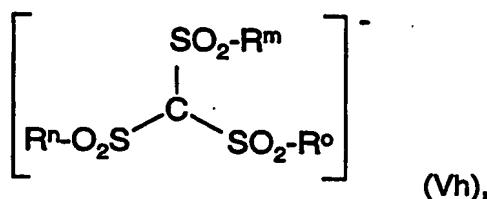
5 Carboxylat der allgemeinen Formel (Vc) $[R^f\text{-COO}]^-$, wobei R^f für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht;

10 (Fluoralkyl)fluorphosphat der allgemeinen Formel (Vd) $[PF_x(C_yF_{2y+1-z}H_z)_{8-x}]^-$, wobei $1 \leq x \leq 6$, $1 \leq y \leq 8$ und $0 \leq z \leq 2y+1$;

15 Imid der allgemeinen Formeln (Ve) $[R^g\text{-SO}_2\text{-N-SO}_2\text{-R}^h]$, (Vf) $[R^l\text{-SO}_2\text{-N-CO-R}^j]$ oder (IVg) $[R^k\text{-CO-N-CO-R}^l]$, wobei R^g bis R^l unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

20

Methid der allgemeinen Formel (Vh)



wobei R^m bis R^o unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

30

35 organisches Sulfat der allgemeinen Formel (Vi) $[R^p\text{O-SO}_3]^-$, wobei R^p für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest

mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht; oder

5 Halometallat der allgemeinen Formel (V) $[M_qHal_r]^s$, wobei M für ein Metall und Hal für Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht, q und r ganze positive Zahlen sind und die Stöchiometrie des Komplexes angeben und s eine ganze positive Zahl ist und die Ladung des Komplexes angibt;

10 steht.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein gereinigtes 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (I) herstellt, bei dem das Anion A⁻ für Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Trifluormethansulfonat, Methansulfonat, Formiat, Acetat, Mandelat, Nitrat, Nitrit, Trifluoracetat, Sulfat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Propylsulfat, Butylsulfat, Pentylsulfat, Hexylsulfat, Heptylsulfat, Octylsulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Propionat, Tetrachloroaluminat, Al₂Cl₇⁻, Chlorozinkat, Chloroferrat, Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, Bis(pentafluoroethylsulfonyl)imid, Tris(trifluoromethylsulfonyl)methid, Bis(pentafluoroethylsulfonyl)methid, p-Tolylsulfonat, Bis[salicylato(2-)]-borat, Tetracarbonylcobaltat, Dimethylenglykolmonomethylethersulfat, Octylsulfat, Oleat, Stearat, Acrylat, Methacrylat, Maleinat, Hydrogencitrat, Vinylphosphonat, Bis(pentafluoroethyl)phosphinat, Bis[oxalato(2-)]borat, Bis[1,2-benzodiolato(2-)-O,O']borat; Dicyanamid, Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat, Tris(heptafluoropropyl)trifluorophosphat, Tetracyanoborat oder Chlorocobaltat steht.

15

20

25

30

35

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man ein 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (II) einsetzt, bei dem das Anion Y⁻ für Chlorid, Bromid, Methansulfonat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Hydrogensulfat, Diethylphosphat, Tosylat oder Methylsulfat steht.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen Zustand mit gasförmiger Protonensäure H_aA (III) in Kontakt bringt und das kondensierte, gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) isoliert.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen Zustand in eine,

die Protonensäure H₃A (III) enthaltende Vorlage leitet und daraus das gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) isoliert.

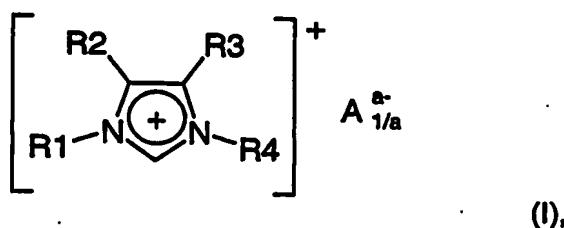
5 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden in einem Kondensator kondensiert, im kondensierten Zustand in eine, die Protonensäure H₃A (III) enthaltende Destillationsvorlage leitet und daraus das gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) isoliert.

10 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Abdestillation bei einem Druck von 0,0001 bis 0,15 MPa abs durchführt.

Verfahren zur Herstellung von gereinigten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gereinigten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen der allgemeinen Formel (I)



in der

10

- * die Reste R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, bedeuten, wobei die jeweils benachbarten Reste R¹ und R², R² und R³ sowie R³ und R⁴ auch miteinander verbunden sein können und die Reste R² und R³ zusätzlich noch unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine funktionelle Gruppe bedeuten;

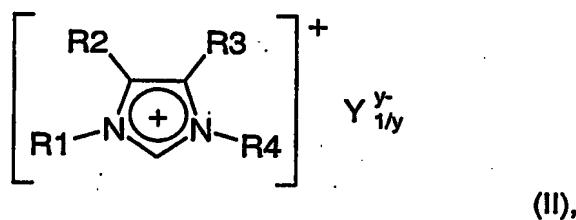
20

und

25

- * A^{-a} für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H_aA (III) steht, wobei a eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungs-zustand des Anions wiedergibt,

durch Umsetzung eines 1,3-substituierten Imidazoliumsalzes der allgemeinen Formel (II),



30

in der die Reste R¹, R², R³ und R⁴ die oben genannte Bedeutung besitzen und das Anion Y⁺ für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H_yY (IV) steht, wobei y eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt, mit einer starken Base bei einer Temperatur im

5 Bereich von 20 bis 250°C unter Abdestillation des gebildeten 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens.

1,3-substituierte Imidazoliumsalze gehören zur Gruppe der sogenannten ionischen Flüssigkeiten und gewinnen zunehmend an Bedeutung. So stellen diese beispielsweise

10 für die verschiedensten Anwendungen gute Lösungsmittel für organische und anorganische Verbindungen dar.

15 Ionische Flüssigkeiten gewinnen als Lösungsmittel wie beispielsweise zur Durchführung chemischer Reaktionen zunehmend an Bedeutung. P. Wasserscheid et al., Angew. Chem. 112 (2000), Seite 3926 bis 3945 gibt etwa einen Überblick über deren Einsatz in der homogenen Übergangsmetallkatalyse. Von großer Bedeutung ist dabei die Reinheit der eingesetzten ionischen Flüssigkeit, da Verunreinigungen den Verlauf der chemischen Reaktionen im Allgemeinen negativ beeinflussen. So weisen beispielsweise P. Dyson et al. in Electrochemical Society Proceedings, Volume 99-41, Seite 161 bis 168 auf Probleme beim Einsatz von chloridhaltigen ionischen Flüssigkeiten in der Flüssigphasenhydrierung und bei der Suzuki-Reaktion hin. Bei der Herstellung ionischer Flüssigkeiten sind daher hohe Anforderungen an die Reinheit des gewünschten Produkts zu stellen.

25 Eine wichtige Gruppe der ionischen Flüssigkeiten stellen die substituierten Imidazoliumsalze dar. Im Allgemeinen werden diese aus dem entsprechenden N-substituierten Imidazol durch Alkylierung des zweiten Stickstoffs gewonnen.

30 WO 02/34722 beschreibt zwei verschiedene Wege zur Herstellung von 1,2,3-substituierten, von 1,2,3,4-substituierten und von 1,2,3,4,5-substituierten Imidazoliumsalzen: (1) Bei der indirekten Route wird das entsprechende, substituierte Imidazol mit einem organischen Halogenid umgesetzt und das Halogenidion des substituierten Imidazolium-halogenids durch Ionenaustausch durch das gewünschte Anion ausgetauscht. (2) Bei der direkten Route wird das entsprechende, substituierte Imidazol mit einem Alkytriflat oder einem Trialkyloxoniumsalz des gewünschten Anions (z.B. Triethyloxonium-tetrafluoroborat) umgesetzt. Nachteilig an der Herstellung über die indirekte Route (1) ist der hohe Aufwand durch den nachfolgend erforderlichen Ionenaustausch und die gegebenenfalls damit verbundene Extraktion des Produkts mit einem organischen Lösungsmittel sowie der verbleibende Restgehalt an Halogenidionen, welcher beispielsweise die Übergangsmetall katalysierten Reaktionen negativ beein-

flussen kann. Nachteilig an der Herstellung über die direkte Route (2) ist, dass das Alkylierungsreagenz sowohl den Substituenten als auch das Anion festlegt und somit die Variationsbreite und Flexibilität in Bezug auf das Anion einschränkt.

5 EP-A 1 182 196 lehrt die halogenidfreie Herstellung von 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen durch Umsetzung des zugrundeliegenden 1-substituierten Imidazols mit dem entsprechenden organischen Disulfat als Alkylierungsgens und anschließendem Ionenaustausch mit einem Metallsalz, welches das gewünschte Anion enthält. So erfolgt beispielsweise die Herstellung von 1-Butyl-3-methyl-Imidazolium-tetrafluoroborat durch

10 Umsetzung von 1-Butylimidazol mit Dimethylsulfat, nachfolgender Behandlung mit Natrium-tetrafluoroborat und mehrfache Extraktion des Produkts mit Methylenchlorid. Das genannte Verfahren führt zwar zu anscheinend chloridfreien 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen, besitzt aber den entscheidenden Nachteil des Einsatzes von organischem Disulfat, welches aufgrund seiner karzinogenen und ätzenden Wirkung ein erhöhtes Sicherheitsrisiko darstellt und daher einen enormen Sicherheitsaufwand bedingt. Des Weiteren ist der Ionenaustausch durch Zugabe eines Metallsalzes, welches das gewünschte Anion enthält, sehr aufwändig, zumal der Ansatz anschließend extraktiv unter Einsatz eines organischen Lösungsmittels aufzuarbeiten ist.

15 WO 01/40146 beschreibt die Herstellung von 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen durch Umsetzung des zugrundeliegenden 1-substituierten Imidazols mit einem fluorierten Ester, wie beispielsweise einem Trifluoressigsäureester, oder einem Alkylsulfonat als Alkylierungsgens in Gegenwart eines Lösungsmittels. Durch anschließende Umsetzung des erhaltenen Produkts mit der Säure des gewünschten Anions, wie beispielsweise Tetrafluorborsäure oder Hexafluorphosphorsäure, wird das gewünschte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz nahezu halogenid- und metallfrei gewonnen. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Verunreinigung des gewünschten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzes mit Spuren der in der Synthese eingesetzten Verbindungen beziehungsweise deren Reaktionsprodukten, wie beispielsweise von überschüssigem Alkylierungsgens, Salzen des eingesetzten 1-substituierten Imidazols, des eingesetzten Lösungsmittels oder dem 1,3-substituierten Imidazoliumsalz mit dem fluorierten Säureanion oder dem Sulfonat.

20 WO 96/18459 offenbart die Herstellung halogenidfreier ionischer Flüssigkeiten durch Umsetzung eines Halogenids des gewünschten Imidazolium-, Pyridinium- oder Phosphonium-Kations mit einem Bleisalz, dessen Anion das für die ionische Flüssigkeit gewünschte Anion darstellt und die Abtrennung des ausgefallenen Bleihalogenids. Nachteilig an dem beschriebenen Verfahren ist neben dem Einsatz stöchiometrischer Mengen an toxischen Bleisalzen und der damit verbundene Anfall stöchiometrischer Mengen an zu entsorgenden Bleihalogeniden vor allem die signifikante Verunreinigung

25

30

35

40

des Produkts mit diesen Bleiverbindungen, wie insbesondere aus J.T. Hamill et al., Chem. Comm. 2000, Seite 1929 bis 1930 hervorgeht.

Nachteilig an den oben genannten Verfahren zur Herstellung von substituierten Imida-

5 zolumsalzen ist der Erhalt eines mit Nebenprodukten verunreinigten Produkts, welches bei der Verwendung der substituierten Imidazolumsalze zu negativen Auswirkungen führen kann.

WO 01/77081 offenbart ein Verfahren, bei dem gereinigte 1,3-substituierte Imidazoli-

10 umsalze, welche weder mit Halogenid- noch mit Metallionen verunreinigt sind, hergestellt werden können. Als Einsatzstoff dient ein 1,3-substituiertes Imidazolumsalz, welches beispielsweise auf herkömmlichem Wege hergestellt wurde, wobei das Anion von dem später gewünschten Anion durchaus verschieden sein kann. Das 1,3-substituierte Imidazolumsalz wird bei dem genannten Verfahren in Gegenwart einer starken Base,

15 beispielsweise einem Alkoholat, unter reduziertem Druck erhitzt, wobei sich das entsprechende 1,3-substituierte Imidazolium-Carben bildet und abdestilliert. Dieses wird in einer Vorlage als Reinstoff kondensiert. Anschließend wird das kondensierte Carben mit der Säure des gewünschten Anions oder einem Alkohol unter Bildung des gereinigten 1,3-substituierten Imidazolumsalzes umgesetzt. Nachteilig an diesem Verfahren ist

20 die in A.J. Arduengo et al., J. Am. Chem. Soc. 114, 1992, Seite 5530 bis 5534 beschriebene Tatsache, dass sterisch nicht stark gehinderte Carbene zwar in Lösung für einige Tage stabil sind, jedoch als Reinsubstanz sehr instabil sind. So zersetzt sich beispielsweise reines 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden selbst bei tiefen Temperaturen unter Braunfärbung und Bildung eines viskosen Produkts. Selbst wenn durch die in

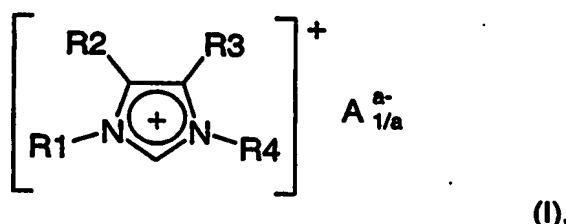
25 WO 01/77081 genannten Beispiele gezeigt werden konnte, dass 1-Ethyl-3-methylimidazol-2-yliden, 1-Butyl-3-methylimidazol-2-yliden, 1-Hexyl-3-methylimidazol-2-yliden und 1-Octyl-3-methylimidazol-2-yliden in sehr kleinen Mengen in einer Kugelrohr-

Apparatur gewonnen und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, führen die zwangsläufig gebildeten viskosen Nebenprodukte zu einer erneuten Verunreinigung des gewünschten 1,3-substituierten Imidazolumsalzes. Die Menge der viskosen Nebenprodukte nimmt dabei mit steigender Größe des Produktionsansatzes aufgrund der längeren Verweilzeit noch zu, so dass bei einer technischen Anwendung des Verfahrens nur ein stark verunreinigtes Produkt erhalten werden kann. Ein starkes Herunterkühlen der Destillationsvorlage auf Temperaturen unterhalb 0°C ist technisch sehr aufwändig und energieintensiv.

Demgemäß bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von gereinigten 1,3-substituierten Imidazolumsalzen zu finden, welches die oben genannten Nachteile nicht mehr besitzt, in Bezug auf die Wahl der Substituenten des Imidazolium-Kations und die Wahl des Anions eine große Variabilität und Flexibilität aufweist und in tech-

nisch einfacher Art und Weise mit hoher Ausbeute zu reinen bis hochreinen 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen führt.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von gereinigten 1,3-substituierten 5 Imidazoliumsalzen der allgemeinen Formel (I)



In der

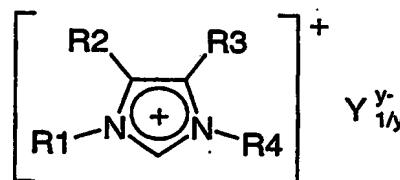
10 * die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, bedeuten, wobei die jeweils benachbarten Reste R^1 und R^2 , R^2 und R^3 sowie R^3 und R^4 auch miteinander verbunden sein können und die Reste R^2 und R^3 zusätzlich noch unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine funktionelle Gruppe bedeuten;

20 und

* $\text{A}^{\frac{a}{1-a}}$ für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H_aA (III) steht, wobei a eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt,

25

durch Umsetzung eines 1,3-substituierten Imidazoliumsalzes der allgemeinen Formel (II),



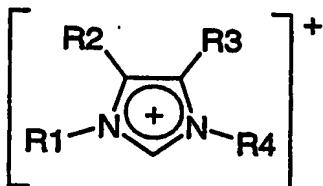
(II),

30 in der die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben genannte Bedeutung besitzen und das Anion $\text{Y}^{\frac{y}{1-y}}$ für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H_yY (IV) steht, wobei y eine ganze, positive Zahl ist und den La-

dungszustand des Anions wiedergibt, mit einer starken Base bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 250°C unter Abdestillation des gebildeten 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen Zustand mit der Protonensäure

5 H_3A (III) in Kontakt bringt und/oder das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen oder kondensierten Zustand in eine, die Protonensäure H_3A (III) enthaltende Vorlage leitet.

10 Das durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellbare gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) enthält das 1,3-substituierte Imidazoliumkation der allgemeinen Formel (Ia)



(Ia),

in der

15 * die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, be- 20 deuten, wobei die jeweils benachbarten Reste R^1 und R^2 , R^2 und R^3 sowie R^3 und R^4 auch miteinander verbunden sein können und die Reste R^2 und R^3 zu- sätzlich noch unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder eine funk- 25 tionelle Gruppe bedeuten.

25 Als Heteroatome kommen prinzipiell alle Heteroatome in Frage, welche in der Lage sind, formell eine $-\text{CH}_2-$, eine $-\text{CH}=$, eine $\text{C}\equiv$ oder eine $=\text{C}-$ -Gruppe zu ersetzen. Ent- hält der Kohlenstoff enthaltende Rest Heteroatome, so sind Sauerstoff, Stickstoff, 30 Schwefel, Phosphor und Silizium bevorzugt. Als bevorzugte Gruppen seien insbeson- dere $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NR}-$, $-\text{N}=\text{}$, $-\text{PR}-$, $-\text{PR}_2$ und $-\text{SiR}_2-$ genannt, wobei es sich bei den Resten R um den verbleibenden Teil des Kohlenstoff enthaltenden Rests han- 35 dert. Der Kohlenstoff enthaltende Rest kann dabei im Falle von R^2 und R^3 auch direkt über das Heteroatom an den Imidazoliumring gebunden sein.

Als funktionelle Gruppen kommen prinzipiell alle funktionellen Gruppen in Frage, welche an ein Kohlenstoffatom oder ein Heteroatom gebunden sein können. Als geeignete Beispiele seien $-\text{OH}$ (Hydroxy), $=\text{O}$ (insbesondere als Carbonylgruppe), $-\text{NH}_2$ (Amino),

=NH (Imino), -COOH (Carboxy), -CONH₂ (Carboxamid) und -CN (Cyano) genannt.

Funktionelle Gruppen und Heteroatome können auch direkt benachbart sein, so dass auch Kombinationen aus mehreren benachbarten Atomen, wie etwa -O- (Ether), -S- (Thioether), -COO- (Ester), -CONH- (sekundäres Amid) oder -COND- (tertiäres Amid) benannt werden.

5 mit umfasst sind, beispielsweise Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkyloxycarbonyl oder C₁-C₄-Alkyloxy.

Als Halogene seien Fluor, Chlor, Brom und Iod genannt

10 Bevorzugt werden beim erfindungsgemäßen Verfahren gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalze (I) hergestellt, bei denen die Reste R² und R³ unabhängig voneinander

- Wasserstoff;
- Halogen; oder
- eine funktionelle Gruppe;

und die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander jeweils

- gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes und/oder durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₁- bis C₁₈-Alkyl;
- gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes und/oder durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂- bis C₁₈-Alkenyl;
- gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₆- bis C₁₂-Aryl;
- gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₅- bis C₁₂-Cycloalkyl;
- gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₅- bis C₁₂-Cycloalkenyl; oder
- einen gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclicus bedeuten; oder

benachbarte Reste R^1 und R^2 , R^2 und R^3 sowie R^3 und R^4 gemeinsam

- einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden.

Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertem C₁- bis C₁₈-Alkyl handelt es sich bevorzugt um Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Undecyl, 1-Dodecyl, 1-Tridecyl, 1-Tetradecyl, 1-Pentadecyl, 1-Hexadecyl, 1-Heptadecyl, 1-Octadecyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl, Benzyl (Phenylmethyl), Diphenylmethyl (Benzhydryl), Triphenylmethyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, α,α -Dimethylbenzyl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, Methoxy, Ethoxy, Formyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Amino-hexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methyl-aminobutyl, 6-Methylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl, 6-Ethoxyhexyl, Acetyl, C_nF_{2(n-a)+(1-b)H_{2a+b}} mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1 (beispielsweise CF₃, C₂F₅, CH₂CH₂-C_(n-2)F_{2(n-2)+1}, C₆F₁₃, C₈F₁₇, C₁₀F₂₁, C₁₂F₂₅), Methoxy-methyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-(Methoxy-carbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-

undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-

5 tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen,

10 Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes und/oder durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂- bis C₁₈-Alkenyl handelt es sich bevorzugt um Vinyl, 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl oder C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1.

15

Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₆- bis C₁₂-Aryl handelt es sich bevorzugt um Phenyl, Tollyl, Xylyl, α-Naphthyl, β-Naphthyl, 4-Diphenylyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Tri-

20 methylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, Iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methyl-naphthyl, Isopropynaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 2,4-Dinitrophenyl, 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 25 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl, Ethoxymethylphenyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl oder C₆F_(5-a)H_a mit 0 ≤ a ≤ 5.

30

Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₅- bis C₁₂-Cycloalkyl handelt es sich bevorzugt um Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl, C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1 sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl.

35

Bei gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₅- bis C₁₂-Cycloalkenyl handelt es sich bevorzugt um 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclo-

40

hexadienyl oder C_nF_{2(n-a)-3(1-b)}H_{2a-3b} mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1.

Bei einem gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocycloids handelt es

5 sich bevorzugt um Furyl, Thiophenyl, Pyrryl, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrryl, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl oder Difluorpyridyl.

10 Bilden die benachbarte Reste R^1 und R^2 , R^2 und R^3 sowie R^3 und R^4 gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring, so handelt es sich bevorzugt um 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propenyl, 1-Aza-1,3-propenyl, 1-C₁-C₄-Alkyl-1-aza-1,3-propenyl, 1,4-Buta-1,3-dienylen, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen.

15 20 Enthalten die oben genannten Reste Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen, so ist die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

25 30 Enthalten die oben genannten Reste Heteroatome, so befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei Kohlenstoffatome.

35 40 Besonders bevorzugt stehen die Reste R^1 und R^4 unabhängig voneinander für unverzweigtes oder verzweigtes C₁- bis C₁₂-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Undecyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Hexadecyl, 1-Octadecyl, 2-Hydroxyethyl, Benzyl, 3-Phenylpropyl, Vinyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Dimethylamino, Diethylamino, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl, Pentafluorethyl, Hepta-

fluorpropyl, Heptafluorisopropyl, Nonafluorbutyl, Nonafluorisobutyl, Undecylfluorpentyl, Undecylfluorisopentyl, für 6-Hydroxyhexyl oder Propylsulfonsäure.

Besonders bevorzugt stehen die Reste R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder unverzweigtes oder verzweigtes C₁- bis C₁₂-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxy-carbonyl)-ethyl, Dimethylamino, Diethylamino, Chlor, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluoromethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl, Heptafluorisopropyl, Nonafluorbutyl, Nonafluorisobutyl, Undecylfluorpentyl, Undecylfluorisopentyl oder für 6-Hydroxyhexyl.

Ganz besonders bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren ein gereinigtes 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (I) her, bei dem die Reste R¹ und R⁴ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 1-Pentyl, 1-Hexyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Hexadecyl, 1-Octadecyl, 1-(2-Ethyl)hexyl, Benzyl, 3-Phenylpropyl, 6-Hydroxyhexyl oder Phenyl und die Reste R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 1-Hexyl, 6-Hydroxyhexyl, Phenyl oder Chlor stehen.

Ganz besonders bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren ein gereinigtes 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (I) her, welches als 1,3-substituiertes Imidazoliumkation 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-propylimidazolium, 1-Isopropyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-pentylimidazolium, 1-Hexyl-3-methylimidazolium, 1-Heptyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-octylimidazolium, 1-Decyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-benzylimidazolium, 1-Methyl-3-(3-phenylpropyl)imidazolium, 1-(2-Ethyl)hexyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-nonylimidazolium, 1-Methyl-3-decylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium oder 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium enthält.

Das durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellbare gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) enthält das Anion A^{a-}, wobei dieses für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H_aA (III) steht, wo bei a eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt.

Als teildeprotoniertes Anion ist ein Anion aus einer mehrwertigen Säure zu verstehen, welches noch ein oder mehrere deprotonierbare Wasserstoffatome enthält. Entsprechend ist als volldeprotoniertes Anion ein Anion zu verstehen, welches keine weiteren deprotonierbaren Wasserstoffatome enthält.

5

Bevorzugt werden beim erfindungsgemäßen Verfahren gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalze (I) hergestellt, bei denen das Anion A⁻ für

10 Fluorid; Hexafluorophosphat; Hexafluoroarsenat; Hexafluoroantimonat; Trifluoroarsenat; Nitrit; Nitrat; Sulfat; Hydrogensulfat; Carbonat; Hydrogencarbonat; Phosphat; Hydrogenphosphat; Dihydrogenphosphat; Vinylphosphonat; Dicyanamid; Bis(pentafluoroethyl)phosphinat; Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat; Tris(heptafluoropropyl)-trifluorophosphat; Bis[oxalato(2-)]borat; Bis[salicylato(2-)]borat; Bis[1,2-benzoldiolato-(2-)-O,O']borat; Tetracyanoborat; Tetracarbonylcobaltat;

15

tetrasubstituiertes Borat der allgemeinen Formel (Va) $[BR^aR^bR^cR^d]$, wobei R^a bis R^d unabhängig voneinander für Fluor oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromati-

20 schen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht;

25 organisches Sulfonat der allgemeinen Formel (Vb) $[R^e-SO_3]$, wobei R^e für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht;

30 Carboxylat der allgemeinen Formel (Vc) $[R^f-COO]$, wobei R^f für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht;

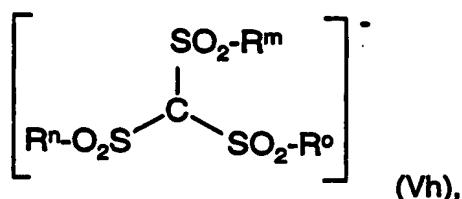
35

(Fluoralkyl)fluorphosphat der allgemeinen Formel (Vd) $[PF_x(C_yF_{2y+1-z}H_z)_{6-x}]$, wobei $1 \leq x \leq 6$, $1 \leq y \leq 8$ und $0 \leq z \leq 2y+1$;

40 Imid der allgemeinen Formeln (Ve) $[R^g-SO_2-N-SO_2-R^h]$, (Vf) $[R^l-SO_2-N-CO-R^l]$ oder (Vg) $[R^k-CO-N-CO-R^l]$, wobei R^g bis R^l unabhängig voneinander für Wasserstoff oder

5 einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

Methid der allgemeinen Formel (Vh)



10 wobei R^m bis R^o unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

15

organisches Sulfat der allgemeinen Formel (Vi) $[\text{R}^p\text{O-SO}_3]^-$, wobei R^p für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht; oder

20

25 Halometallat der allgemeinen Formel (Vj) $[\text{M}_q\text{Hal}_r]^s$, wobei M für ein Metall und Hal für Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht, q und r ganze positive Zahlen sind und die Stöchiometrie des Komplexes angeben und s eine ganze positive Zahl ist und die Ladung des Komplexes angibt;

steht.

30 Die Ladung "a-" des Anions A^{a-} beträgt "1-", "2-" oder "3-". Als Beispiele zweifach negativ geladener Anionen seien Sulfat, Hydrogenphosphat und Carbonat genannt. Als Beispiel eines dreifach negativ geladenen Anions sei Phosphat genannt.

35 Als Heteroatome kommen prinzipiell alle Heteroatome in Frage, welche in der Lage sind, formell eine $-\text{CH}_2-$, eine $-\text{CH}=$, eine $\text{C}\equiv$ oder eine $=\text{C}-$ -Gruppe zu ersetzen. Enthält der Kohlenstoff enthaltende Rest Heteroatome, so sind Sauerstoff, Stickstoff,

Schwefel, Phosphor und Silizium bevorzugt. Als bevorzugte Gruppen seien insbesondere -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR-, -N=, -PR-, -PR₂ und -SiR₂ genannt, wobei es sich bei den Resten R um den verbleibenden Teil des Kohlenstoff enthaltenden Rests handelt.

5

Als funktionelle Gruppen kommen prinzipiell alle funktionellen Gruppen in Frage, welche an ein Kohlenstoffatom oder ein Heteroatom gebunden sein können. Als geeignete Beispiele seien -OH (Hydroxy), =O (insbesondere als Carbonylgruppe), -NH₂ (Amino), =NH (Imino), -COOH (Carboxy), -CONH₂ (Carboxamid) und -CN (Cyano) genannt.

10 Funktionelle Gruppen und Heteroatome können auch direkt benachbart sein, so dass auch Kombinationen aus mehreren benachbarten Atomen, wie etwa -O- (Ether), -S- (Thioether), -COO- (Ester), -CONH- (sekundäres Amid) oder -CONR- (tertiäres Amid), mit umfasst sind,

15 Als Halogene seien Fluor, Chlor, Brom und Iod genannt.

Als Kohlenstoff enthaltende organische, gesättigte oder ungesättigte, acyclische oder cyclische, aliphatische, aromatische oder araliphatische Reste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen die Reste R^a bis R^d beim tetrasubstituiertes Borat (Va), der Rest R^e

20 beim organischen Sulfonat (Vb), der Rest R^f beim Carboxylat (Vc) und die Reste R^g bis R^l bei den Imiden (Ve), (Vf) und (Vg) unabhängig voneinander bevorzugt für

- C₁- bis C₃₀-Alkyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO-, -CO-O- oder -CO-N< substituierte Komponenten, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-

25 propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetraicosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacontyl, Phenylmethyl (Benzyl),

35 Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl, Methoxy, Ethoxy, Formyl, Acetyl oder C_nF_{2(n-a)+(1-b)H_{2a+b}} mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1 (beispielsweise CF₃, C₂F₅, CH₂CH₂-C_(n-2)F_{2(n-2)+1}, C₆F₁₃, C₈F₁₇, C₁₀F₂₁, C₁₂F₂₅);

- C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise Cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl, 4-Methyl-1-cyclohexyl oder C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;
- C₂- bis C₃₀-Alkenyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl oder C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1;
- C₃- bis C₁₂-Cycloalkenyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl oder C_nF_{2(n-a)-3(1-b)}H_{2a-3b} mit n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n und b = 0 oder 1; und
- Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen und deren alkyl-, aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise Phenyl, 2-Methyl-phenyl-(2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl, 4-Phenyl-phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl oder C₈F_(5-a)H_a mit 0 ≤ a ≤ 5.

Handelt es sich bei dem Anion A^{a-} um ein tetrasubstituiertes Borat (Va) [BR^aR^bR^cR^d]⁻, so sind bei diesem bevorzugt alle vier Reste R^a bis R^d identisch, wobei diese bevorzugt für Fluor, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Phenyl, 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl stehen. Besonders bevorzugte tetrasubstituierte Borate (Va) sind Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat und Tetra[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat.

Handelt es sich bei dem Anion A^{a-} um ein organisches Sulfonat (Vb) [R^a-SO₃]⁻, so steht der Rest R^a bevorzugt für Methyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, p-Tolyl oder C₉F₁₉. Besonders bevorzugte organische Sulfonate (Vb) sind Trifluormethansulfonat (Triflat), Methansulfonat, p-Tolylsulfonat, Nonadecafluorononansulfonat (Nonat), Dimethylenglykolmonomethyl-ethersulfat und Octylsulfat.

Handelt es sich bei dem Anion A^{a-} um ein Carboxylat (Vc) [R^f-COO]⁻, so steht der Rest R^f bevorzugt für Wasserstoff, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Phenyl, Hydroxy-phenylmethyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl, Ethenyl (Vinyl), 2-Propenyl, -CH=CH-COO⁻, cis-8-Heptadecenyl, -CH₂-C(OH)(COOH)-CH₂-COO⁻ oder unverzweigtes oder verzweigtes C₁- bis C₁₈-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl

16

(Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl,

5 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Heptadecyl. Besonders bevorzugte Carboxylate (Vc) sind Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Valeriat, Benzoat, Mandelat, Trichloracetat, Dichloracetat, Chloracetat, Trifluoracetat, Difluoracetat, Fluoracetat.

10

Handelt es sich bei dem Anion A⁻ um ein (Fluoralkyl)fluorphosphat (Vd) $[\text{PF}_x(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)_{6-x}]^-$, so ist z bevorzugt 0. Besonders bevorzugt sind (Fluoralkyl)-fluorphosphate (Vd), bei denen z = 0, x = 3 und 1 ≤ y ≤ 4, konkret $[\text{PF}_3(\text{CF}_3)_3]^-$, $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$, $[\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3]^-$ und $[\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_7)_3]^-$.

15

Handelt es sich bei dem Anion A⁻ um ein Imid (Ve) $[\text{R}^0-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2-\text{R}^1]^-$, (Vf) $[\text{R}^1-\text{SO}_2-\text{N}-\text{CO}-\text{R}^1]^-$ oder (Vg) $[\text{R}^k-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{R}^1]^-$, so stehen die Reste R⁰ bis R¹ unabhängig voneinander bevorzugt für Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Phenyl, Trichlor-methyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl oder

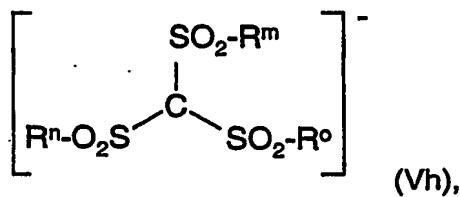
20 unverzweigtes oder verzweigtes C₁- bis C₁₂-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl,

25 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl. Besonders bevorzugte Imide (Ve), (Vf) und (Vg) sind $[\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2-\text{CF}_3]^-$ (Bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imid), $[\text{F}_5\text{C}_2-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_2\text{F}_5]^-$ (Bis(pentafluoroethylsulfonyl)imid),

30 $[\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{CO}-\text{CF}_3]^-$, $[\text{F}_3\text{C}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{CF}_3]^-$ und jene, in denen die Reste R⁰ bis R¹ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Phenyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Fluormethyl stehen.

Handelt es sich bei dem Anion A⁻ um ein Methid (Vh)

35



so stehen die Reste R^m bis R^o unabhängig voneinander bevorzugt für Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Phenyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl oder unverzweigtes oder verzweigtes C₁- bis C₁₂-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl

5 (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl. Besonders bevorzugte Methide (Vh) sind $[(F_3C-SO_2)_3C]^-$ (Tris(trifluoromethylsulfonyl)methid), $[(F_5C_2-SO_2)_3C]^-$ (Bis(pentafluoroethylsulfonyl)methid) und jene, in denen die Reste R^m bis R^o unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Phenyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Fluormethyl stehen.

15

Handelt es sich bei dem Anion A^{s-} um ein organisches Sulfat (VI) $[R^pO-SO_3]^-$, so steht der Rest R^p bevorzugt für einen verzweigten oder unverzweigten C₁- bis C₃₀-Alkylrest und besonders bevorzugt für Methylsulfat, Ethylsulfat, Propylsulfat, Butylsulfat, Pentylsulfat, Hexylsulfat, Heptylsulfat oder Octylsulfat.

20

Handelt es sich bei dem Anion A^{s-} um ein Halometallat (V) $[M_qHal_r]^{s-}$, so steht M bevorzugt für Aluminium, Zink, Eisen, Cobald, Antimon oder Zinn. Hal steht bevorzugt für Chlor oder Brom und ganz besonders bevorzugt für Chlor. q ist bevorzugt 1, 2 oder 3 und r und s ergeben sich entsprechend der Stöchiometrie und Ladung des Metallions.

25

Ganz besonders bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren ein gereingesetztes 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) her, welches als Anion A^{s-} Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Trifluormethansulfonat, Methansulfonat, Formiat, Acetat, Mandelat, Nitrat, Nitrit, Trifluoracetat, Sulfat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Propylsulfat, Butylsulfat, Pentylsulfat, Hexylsulfat, Heptylsulfat, Octylsulfat, Phosphat, Di-hydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Propionat, Tetrachloroaluminat, $Al_2Cl_7^-$, Chlorozinkat, Chloroferrat, Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (Triflimid), Bis(pentafluoroethylsulfonyl)imid, Tris(trifluoro-methylsulfonyl)methid (Methid), Bis(pentafluoroethylsulfonyl)methid, p-Tolylsulfonat (Tosylat), Bis[salicylato(2-)]borat, Tetracarbonylcobaltat, Dimethylenglykolmonomethylethersulfat, Oleat, Stearat, Acrylat, Methacrylat, Maleinat, Hydrogencitrat, Vinyl-phosphonat, Bis(pentafluoroethyl)phosphinat, Bis[oxalato(2-)]borat, Bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']borat, Dicyanamid, Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat, Tris(heptafluoropropyl)trifluorophosphat, Tetracyanoborat oder Chlorocobaltat enthält.

Ganz besonders bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als gereingtes 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (I) das Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Trifluormethansulfonat, Methansulfonat, Formiat, Acetat, Trifluoracetat, Sulfat, Hydro-

5 Gensulfat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Propylsulfat, Butylsulfat, Pentylsulfat, Hexylsulfat, Heptylsulfat, Octylsulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Propionat, Tetrachloroaluminat, $Al_2Cl_7^-$, Chlorozinkat, Chloroferrat, Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, Bis(pentafluoroethyl-sulfonyl)imid, Tris(trifluoromethylsulfonyl)methid, Bis(pentafluoroethylsulfonyl)methid, p-Tolylsulfonat des 1,3-Dimethylimidazoliums,

10 1-Ethyl-3-methylimidazoliums und 1-Butyl-3-methylimidazoliums her.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (II) enthält das 1,3-substituierte Imidazoliumkation (Ia) wie weiter oben definiert und somit identisch ist mit dem 1,3-substituierte Imidazoliumkation (Ia) des herzustellenden gereinigten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzes (I), und das Anion: Y^{y-} , welches

15 für ein teil- oder volldeprotoniertes Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H_yY (IV) steht, wobei y eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt. Als Anion Y^{y-} sind prinzipiell alle teil- oder volldeprotoniertes Anionen einer anorganischen oder organischen Protonensäure geeignet, welche mit dem 1,3-substituierten Imidazoliumkation (Ia) Salze bilden. Bevorzugt steht Y^{y-} für ein teil- oder volldeprotoniertes Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure, wie es bei der Definition des Anions A^{a-} beschrieben ist sowie für Chlorid, Bromid und Iodid.

25 Besonders bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren ein 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (II) ein, welches als Anion Y^{y-} Chlorid, Bromid, Methansulfonat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Hydrogensulfat, Diethylphosphat, Tosylat oder Methylsulfat enthält.

30 Das einzusetzende 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (II) ist beispielsweise durch allgemein bekannte Synthesen, wie etwa durch Alkylierung des entsprechenden 1-substituierten Imidazols zugänglich.

Als starke Base können beim erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell alle Basen eingesetzt werden, welche unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wie beispielsweise Druck und Temperatur in der Lage sind, das eingesetzte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (II) zum entsprechenden 1,3-substituierten Imidazol-2-yliden umzusetzen.

35 Als geeignete starke Basen seien beispielsweise Alkoholate, wie etwa die Alkali- und Erdalkalisalze von aliphatischen Alkoholen, Hydroxide wie etwa die Alkali- und Erdalkalihydroxide (z.B. Natrium-, Kalium oder Kalziumhydroxid und deren Kronenetherkom-

40 40

plex, Oxide wie etwa die Alkali- und Erdalkalioxide (z.B. Natrium-, Kalium oder Kalziumoxid), Carbonate und Hydrogencarbonate wie etwa die Alkali- und Erdalkalivarbonate und -hydrogencarbonate (z.B. Natrium- oder Kaliumcarbonat oder -hydrogen-carbonat), Ammoniak, Amine, Metallhydride wie etwa Natrium- oder Kaliumhydrid, Lithiumborhydrid, Lithiumaluminiumhydrid, Butyllithium, Phenolate wie etwa Natrium- oder Kaliumphenolat und deren Kronenetherkomplexe, Amidine, Amide wie etwa Natriumamid, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) oder 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) genannt. Bevorzugt setzt man als starke Base Alkali C₁- bis C₆-Alkylate, wie beispielsweise Methylat, Ethylat, n-Butylat, sek.-Butylat, Iso-Butylat, tert.-Butylat,

5 thiiumborhydrid, Lithiumaluminiumhydrid, Butyllithium, Phenolate wie etwa Natrium- oder Kaliumphenolat und deren Kronenetherkomplexe, Amidine, Amide wie etwa Natriumamid, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) oder 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) genannt. Bevorzugt setzt man als starke Base Alkali C₁- bis C₆-Alkylate, wie beispielsweise Methylat, Ethylat, n-Butylat, sek.-Butylat, Iso-Butylat, tert.-Butylat,

10 Pentylat oder Hexylat ein. Ganz besonders bevorzugt setzt man Natriummethylat, Natriumethylat oder Kalium-tert.-butylat ein.

Die molare Menge an zugesetzter starker Base beträgt im Allgemeinen 0,8 bis 5, bevorzugt 0,9 bis 3 und besonders bevorzugt 1,0 bis 1,1, bezogen auf die molare Menge an 1,3-substituiertem Imidazoliumkation (Ia).

15 Die Umsetzung zwischen dem 1,3-substituierten Imidazoliumsalz (II) und der starken Base zum entsprechenden 1,3-substituierten Imidazol-2-yliden erfolgt bei einer Temperatur von 20 bis 250°C, bevorzugt von 20 bis 200°C und besonders bevorzugt von 25 bis 150°C. Im Allgemeinen führt man die Umsetzung bei einem Druck von 0,0001 bis 0,15 MPa abs, bevorzugt von 0,0001 bis 0,1 MPa abs und besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,05 MPa abs durch.

25 Die Umsetzung kann prinzipiell in allen Apparaten erfolgen, welche eine entsprechende Vermischung des eingesetzten 1,3-substituierten Imidazoliumsalz (II) und der starken Base erlauben und aus denen die Abdestillation des gebildeten 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens möglich ist. Als Beispiele seien Rührkessel, Dünnschichtverdampfer, Flashverdampfer und Destillationskolonnen genannt.

30 Kern der vorliegenden Erfindung ist die Maßnahme, dass man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen Zustand mit der Protonensäure H_aA (III) in Kontakt bringt und/oder das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen oder kondensierten Zustand in eine, die Protonensäure H_aA (III) enthaltende Vorlage leitet. Dadurch wird im gesamten Verfahren eine nur kurze Verweilzeit des 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens und insbesondere des flüssigen 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens sichergestellt.

35 In einer bevorzugten Variante bringt man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen Zustand mit flüssiger und besonders bevorzugt gasförmiger Protonensäure H_aA (III) in Kontakt und isoliert das kondensierte, gereinigte 1,3-sub-

40

stituierte Imidazoliumsalz (I). Die Inkontaktbringung kann beispielsweise in einer Destillationskolonne oder einer bevorzugt gepackten Verweilzeitstrecke erfolgen. Das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden und die Protonensäure H_aA (III) werden dabei bevorzugt im Gegenstrom miteinander in Kontakt gebracht, wobei das gebildete, gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) aufgrund seines hohen Siedepunktes kondensiert und nach unten abgeführt wird, so dass das gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) direkt als gewünschtes Endprodukt zugänglich ist. Als geeignete Reaktionsapparate hierfür seien allgemein Apparate, in denen zwei Gasströme vermischt bzw.

5 in Kontakt gebracht werden können, beispielsweise Destillationskolonnen oder Rohrrektoren genannt.

10

In einer anderen bevorzugten Variante leitet man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen Zustand in eine, die Protonensäure H_aA (III) enthaltende Vorlage und isoliert daraus das gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I).

15 Als geeignete Apparate seien beispielsweise Rührkessel mit Gaseinleitungsvorrichtung, Rührkessel mit Kolonne, Kondensator und Vorlage genannt. Im Allgemeinen ist es von Vorteil, die Vorlage zu kühlen, um einer Verdampfung der vorgelegten Protonensäure (III) entgegenzuwirken. Bei dem gasförmigen 1,3-substituierten Imidazol-2-yliden kann es sich beispielsweise um das gasförmige Kopfprodukt einer Destillations-
20 kolonne oder direkt um den gasförmigen Strom aus dem Apparat, in dem die Bildung des 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens erfolgt, handeln. Im Allgemeinen setzt man die Protonensäure (III) gegenüber dem 1,3-substituierten Imidazol-2-yliden in stöchiometrischer oder überstöchiometrischer Menge ein. Überschüssige Protonensäure (III) entfernt man dann nach der Reaktion in einfacher Weise durch Abdestillation oder
25 durch flüssig/flüssig-Extraktion, so dass das gereinigte 1,3-substituierte Imidazolium-
salz (I) direkt als gewünschtes Endprodukt zugänglich ist.

30 In einer weiteren bevorzugten Variante kondensiert man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden in einem Kondensator, leitet es im kondensierten Zustand in eine, die Protonensäure H_aA (III) enthaltende Destillationsvorlage und isoliert daraus das gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I). Als geeignete Apparate seien beispielsweise Rührkessel mit Einleitungsvorrichtung genannt. Im Allgemeinen ist es von Vorteil, die Vorlage zu kühlen, um einer Verdampfung der vorgelegten Protonensäure (III) entgegenzuwirken. Im Allgemeinen setzt man die Protonensäure (III) gegenüber
35 dem 1,3-substituierten Imidazol-2-yliden in stöchiometrischer oder überstöchiometrischer Menge ein. Überschüssige Protonensäure (III) entfernt man dann nach der Reaktion in einfacher Weise durch Abdestillation oder durch flüssig/flüssig-Extraktion, so dass das gereinigte 1,3-substituierte Imidazoliumsalz (I) direkt als gewünschtes Endprodukt zugänglich ist.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind die 1,3-substituierten Imidazoliumsalze (I) mit einer besonders hohen Reinheit herstellbar. Sofern nicht das Chlorid-, Bromid- und Iodidsalz als gereinigtes 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (I) gewünscht ist, beträgt die Gesamtkonzentration an Chlorid-, Bromid- und Iodidionen bevorzugt

- 5 ≤ 100 Gew.-ppm, besonders bevorzugt ≤ 50 Gew.-ppm, ganz besonders bevorzugt ≤ 10 Gew.-ppm und insbesondere ≤ 5 Gew.-ppm. Sofern nicht gereinigtes 1,3-substituiertes Imidazoliumsalz (I) mit einem Metall-haltigen Anion gewünscht ist, beträgt die Metall-Gesamtkonzentration bevorzugt ≤ 100 Gew.-ppm, besonders bevorzugt ≤ 50 Gew.-ppm, ganz besonders bevorzugt ≤ 10 Gew.-ppm und insbesondere
- 10 ≤ 1 Gew.-ppm. Unter Metall-Gesamtkonzentration ist dabei die Gesamtkonzentration an Metall zu verstehen, welches sich in gebundener oder ungebundener, neutraler oder ionischer Form gelöst oder suspendiert im aufgeschmolzenen 1,3-substituierten Imidazoliumsalz (I) befindet.
- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht ein Verfahren zur Herstellung von gereinigten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen, welches in Bezug auf die Wahl der Substituenten des Imidazolium-Kations und die Wahl des Anions eine große Variabilität und Flexibilität aufweist und in technisch einfacher Art und Weise mit hoher Ausbeute zu reinen bis hochreinen 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen führt. Beim erfindungsgemäßen Verfahren können 1,3-substituierte Imidazoliumsalze eingesetzt werden, welche auf beliebigem Wege hergestellt wurden. Diese können auch diverse Verunreinigungen enthalten. Somit stellt das erfindungsgemäße Verfahren keine nennenswerten Anforderungen an die Qualität des einzusetzenden 1,3-substituierten Imidazoliumsalzes. Durch den Reinigungsschritt über das gasförmige 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden verbleiben die ursprünglich vorhandenen Verunreinigungen in der Vorlage. Die anschließende Umsetzung des 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens mit der gewünschten Protonensäure führt somit zu einem besonders reinen Produkt, welches beispielsweise ohne weitere Reinigung für Anwendungen auf dem Elektronik-Gebiet geeignet ist („electronic grade“). Durch die direkte Umsetzung des gasförmigen 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens mit der gewünschten Protonensäure beziehungsweise die Einleitung des gasförmigen oder kondensierten 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens in eine, die Protonensäure enthaltende Vorlage wird die Bildung etwaiger Neben- oder Zersetzungsprodukte aus dem reaktiven 1,3-substituierten Imidazol-2-yliden verhindert oder zumindest signifikant herabgesetzt.
- 20
- 25
- 30

Beispiele**Vergleichsbeispiel 1**

5 7 g (0,04 Mol) [BMIM]Cl wurden mit 3,24 g (0,06 Mol) Natriummethylat gemischt, worauf sich der Ansatz leicht gelblich verfärbte. Das gebildete 1-Butyl-3-methyl-imidazol-2-yliden wurde anschließend im Vakuum bei einer Übergangstemperatur von etwa 70°C abdestilliert und in einer von außen mit Trockeneis gekühlten Destillationsvorlage aufgefangen. Das erhaltene Destillat wurde sofort ^1H und ^{13}C NMR-spektroskopisch analysiert. Dabei konnte kein 1-Butyl-3-methylimidazol-2-yliden nachgewiesen werden. Das Destillat bestand aus nicht weiter identifizierten Zersetzungprodukten.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

15- 22 g (0,15 Mol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (im Folgenden als [EMIM]Cl abgekürzt) wurden mit 25,2 g (0,225 Mol) Kalium-tert-butylat gemischt. Das gebildete 1-Ethyl-3-methylimidazol-2-yliden wurde anschließend im Vakuum bei einem Druck von 40 Pa abs und einer Übergangstemperatur von 52-57°C abdestilliert und in eine mit 9,0 g (0,15 Mol) Eisessig (konzentrierte Essigsäure) gefüllte und mit Eiswasser gekühlte Destillationsvorlage geleitet. Die Sumpftemperatur betrug 72-100°C. Beim Eintropfen des kondensierten 1-Ethyl-3-methylimidazol-2-ylidens in die Eisessig enthaltende Destillationsvorlage konnte eine exotherme Reaktion beobachtet werden. Das Gemisch in der Destillationsvorlage verfärbte sich dabei gelb-bräunlich. Zusammen mit dem vorgelegten Eisessig wurden insgesamt 21,7 g Destillat erhalten. Das erhaltene Destillat wurde ^1H und ^{13}C NMR-spektroskopisch analysiert. Die Spektren zeigen Signale von [EMIM]-acetat sowie von überschüssiger Essigsäure und tert.-Butanol. Nach Abtrennung des überschüssigen Eisessigs und tert.-Butanols bei 80°C im Vakuum wurden 15,6 g EMIM-acetat erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 61%.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

30 22 g (0,15 Mol) geschmolzenes [EMIM]Cl wurden mit 25,2 g (0,225 Mol) Kalium-tert.-butylat gemischt. Das gebildete 1-Ethyl-3-methylimidazol-2-yliden wurde anschließend im Vakuum bei einem Druck von 40-200 Pa abs und einer Übergangstemperatur von 47-52°C abdestilliert und in eine mit 14,4 g (0,15 Mol) Methansulfonsäure gefüllte und mit Eiswasser gekühlte Destillationsvorlage geleitet. Die Sumpftemperatur betrug 75 bis 110°C. Beim Eintropfen des kondensierten 1-Ethyl-3-methylimidazol-2-ylidens in die Methansulfonsäure enthaltende Destillationsvorlage konnte eine exotherme Reaktion beobachtet werden. Das Gemisch in der Destillationsvorlage verfärbte sich dabei

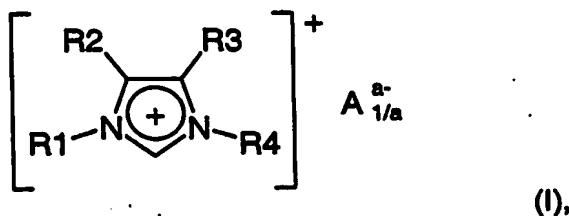
23

gelb-bräunlich. Zusammen mit der vorgelegten Methansulfonsäure wurden insgesamt 28,4 g Destillat erhalten. Das erhaltene Destillat wurde ^1H und ^{13}C NMR-spektroskopisch analysiert. Laut NMR-Analyse handelte es sich um [EMIM]-methansulfonat. Die Ausbeute betrug 91,8%.

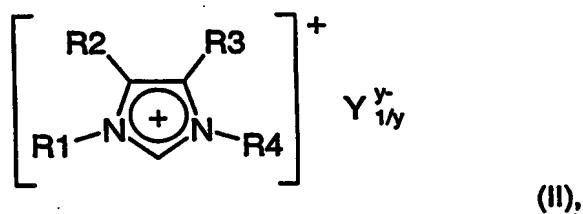
Verfahren zur Herstellung von gereinigten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen

Zusammenfassung

5 Verfahren zur Herstellung von gereinigten 1,3-substituierten Imidazoliumsalzen der allgemeinen Formel (I)



10 durch Umsetzung eines 1,3-substituierten Imidazoliumsalzes der allgemeinen Formel (II),



15 mit einer starken Base bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 250°C unter Abdampfung des gebildeten 1,3-substituierten Imidazol-2-ylidens, bei dem man das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen Zustand mit der Protonensäure H_aA (III) in Kontakt bringt und/oder das abdestillierte 1,3-substituierte Imidazol-2-yliden im gasförmigen oder kondensierten Zustand in eine, die Protonensäure H_aA (III) enthaltende Vorlage leitet.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.